第27卷 第2期 2015年3月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.2 Mar. 2015

再生水管网基于IB与腐蚀控制的NaClO投加量研究

张雅君[1] 李 斯[1] 许 萍[1] 鲁莉萍[2] 孙丽华[1]

1. 北京建筑大学 城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室 北京 100044;
2. 中国城市规划设计研究院 北京 100044

摘要：基于再生水管网铁细菌 (IB) 与腐蚀控制，着重探讨了不同次氯酸钠 (NaClO) 初始投加量下IB控制效果随时间的变化规律，以及上述控制过程中NaClO初始投加量对金属腐蚀行为影响及其腐蚀产物。结果表明，NaClO对再生水中IB的控制效果显著；初始投加浓度越高，IB复活所需时间越长，IB数量控制的效果也越好。IB可明显加重碳钢的腐蚀，但随着时间的延长，生物膜生长又对碳钢腐蚀具有延缓作用，投加NaClO可有效缓解初期IB腐蚀。投加NaClO虽然对IB有一定的控制作用，但其本身也具有腐蚀性，且初始投加NaClO浓度越高，金属腐蚀速率越大。综合IB控制和腐蚀控制，确定NaClO的最佳投加量为7 mg/L。

关键词：再生水管网 碳钢 IB NaClO 腐蚀速率

中图分类号：TU991 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2015)02-0165-06

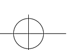
Effect of NaClO Addition on Bacteriostasis of Iron Bacteria and Corrosion Control of Pipe Line Steel for Water Distribution Network in Urban Reclaimed Water

ZHANG Yajun[1], LI Si[1], XU Ping[1], LU Liping[2], SUN Lihua[1]

1. Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment, Ministry of Education, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China;
2. China Academy of Urban Planning and Design, Beijing 100044, China

Abstract: The effect of the initial dose of NaClO on the bacteriostasis of iron bacteria and the corrosion behavior of the pipeline steel for water distribution network was studied in an urban reclaimed water, which was sampled from a water recycle work in North China. Results show that the iron bacteria can be effectively inhibited by the addition of NaClO; the higher the dose is the longer time needs for the resurrection of the iron bacteria, therefore the better bacteriostasis may be realized; the existence of iron bacteria can significantly promote the corrosion of carbon steel, but with the extension of time, the corrosion of the steel may be suppressed to certain extent due to the formation of biofilms on the steel surface; in fact the addition of NaClO in the initial stage can suppress the corrosion of carbon steel induced by iron bacteria, however NaClO itself is also a corrosive medium to the steel, thus in the meanwhile a higher initial dose of NaClO may enhance the corrosion rate of the steel. Finally an optimal dose of NaClO 7 mg/L is acquired in terms of a compromise between the bacteriostasis in the reclaim water and the corrosion control of the steel.

定稿日期：2014-11-15
基金项目：国家自然科学基金项目 (51278026) 资助
作者简介：张雅君，1965年生，女，博士，教授
通讯作者：许萍，E-mail：xuping@bucea.edu.cn，研究方向为水资源再生利用及城市节水理论与技术
DOI：10.11903/1002.6495.2014.326



Key words: reclaimed water pipe network, carbon steel, iron bacteria (IB), NaClO, corrosion rate

1 前言

近年来，由于水资源匮乏，再生水已成为重要的非传统水源。再生水水质背景复杂，其长距离输配过程中的管网腐蚀及其水质问题，已引起了较多的关注和重视[1]。目前关于自来水管网的生物稳定性及控制技术已较为成熟[2]，但再生水水质与自来水差异较大，如何通过消毒工艺有效控制管网中的微生物及其腐蚀，仍然有较大的研究空间。

铁细菌 (IB) 是再生水输配管网中普遍存在的腐蚀性微生物[3]，其在自身代谢过程中可将零价铁转化为Fe^{2+}和Fe^{3+}，从而导致金属腐蚀[4,5]。次氯酸钠 (NaClO) 是再生水常用消毒剂；研究表明[6,7]，NaClO可有效控制IB和管网中的多数微生物。但是，NaClO在杀灭微生物的同时，由于其自身具有强氧化性，亦有可能加重金属腐蚀[8]，因此亟需针对NaClO消毒工艺，开展基于IB与腐蚀控制的最佳投加量研究，为再生水管网微生物及其腐蚀控制提供技术支持。

本研究选择NaClO作为消毒剂、碳钢作为金属材料，采用腐蚀失重、扫描电镜、能谱分析等手段，开展了基于IB控制的NaClO最佳投加浓度、NaClO控制IB过程中碳钢腐蚀行为以及腐蚀产物分析等研究，最终基于IB与腐蚀控制，提出了再生水管网中NaClO的最佳投加浓度。

2 实验方法

再生水取自北方某再生水厂，其水质如下：TN (总氮，Total Nitrate) 为 13.82 mg/L、TP (总磷，Total Phosphorus) 为0.22 mg/L、NH_4^+为1.24 mg/L、NO_3^-为11.04 mg/L、PO_4^{3-}为 0.09 mg/L、NO_2^-为 0.17 mg/L、HPC (异养菌平板计数，Heterotrophlc Plate Counts) 为3.6×10^3 CFU/mL，TOC (总有机碳，Total Organic Carbon) 为5.44 mg/L、HCO_3^-为298.30 mg/L、SO_4^{2-}为143.52 mg/L、Cl^-为125.37 mg/L、Ca^{2+}为83.34 mg/L、pH值为7.40。

碳钢挂片为标准腐蚀挂片，尺寸为5cm×2.5cm×0.2 cm，主要成分 (质量分数，%) 为：C 0.096，S 0.011，Si 0.17，Mn 0.30，P 0.011，余量为Fe。

IB通过再生水富集获得，主要步骤为：在试管中加入10 mL培养基，接种再生水，在30 ℃条件下培养14 d；选取阳性试管，重复上述实验过程，直到获得足够浓度的IB富集液；将富集后的IB在4 ℃下保存使用。富集过程中的培养基成分如下：$MgSO_4$ 0.5 g；$(NH_4)_2SO_4$ 0.5 g；磷酸氢二钾0.5 g；$CaCl_2$ 0.2 g；$NaNO_3$ 0.5 g；柠檬酸铁铵10.0 g。

采用自制的AR (Annular Reactor) 反应器模拟真实管网的水力条件。AR反应器为圆柱形，内设挂片悬挂装置和加热装置，可以根据要求调整挂片旋转速度和实验水温。实验过程中，首先在1#至4#AR反应器中挂入挂片；其次，将再生水置于高压灭菌锅中，在 (121±1) ℃条件下灭菌15 min，分装于4个反应器中；然后，在4个反应器中加入等量的IB富集液，并投加NaClO，使1#至4#反应器中NaClO的投加浓度分别为0、3、7和11 mg/L。4个反应器的溶液体积均为6L，挂片数量均为12片。

运行过程中，设置温度为 (30±1) ℃，挂片转速为80 r/min，运行时间为72 h。分别在0.5，1，2，4，8，16，24，48和72 h测试水样中IB量，测试方法为国标工业循环冷却水中菌藻的测定方法 (第6部分)：IB的测定MPN法 (GB/T14643.6)；在2，8，16，24，48和72 h取出挂片，进行腐蚀失重分析，采用Quanta 200 FEG场发射环境扫描电镜 (SEM) 进行表征和能谱 (EDS) 分析。

将腐蚀挂片表面松散的腐蚀产物用棉签清理干净，然后将挂片置于腐蚀清洗液中浸泡10 min，再在蒸馏水中用脱脂棉擦洗2遍，最后浸入无水乙醇3 min；取出试片，再次用医用脱脂棉擦拭表面2次，并置于干净的滤纸上，用冷风吹干，用滤纸包好，置干燥器中，24 h后称重。挂片腐蚀前与腐蚀后的重量差即为碳钢的腐蚀量，根据公式 (1) 计算可获得腐蚀速率。

$$X=\frac{8760\times10\times(m-m_0)}{s\cdot t\cdot\rho} \quad (1)$$

式中，X为腐蚀速率，mm/a；m为试片质量损失，g；m_0为试片酸洗空白实验的质量损失平均值，g；s为试片的表面积，cm^2；ρ为试片的密度，g/cm^3；t为实验时间，h；8760为与1 a相当的小时数，h/a；10为与1 cm相当的毫米数，mm/cm。

腐蚀清洗液配制过程为：在容量瓶中加入ρ=1.19 g/mL的盐酸500 mL，六次甲基四胺3.5 g后，加蒸馏水定容至1000 mL。

3 结果与分析

3.1 不同NaClO投加量下IB控制效果研究

不同初始NaClO投加量下，再生水中IB数量随时间的变化情况见图1。根据图1，未投加NaClO的工况下，IB数不断上升，最高达13400 CFU/L，与投加消毒剂的工况相比，该数量约高出2个数量级。其后，由于前期微生物快速生长消耗了大量营养物

质，导致水中营养物质相对不足，24 h后IB数量开始下降，至72 h时IB数量已降至7850 CFU/L。

与未投加NaClO的工况相比，投加NaClO的3个工况在0时刻均未检出IB，说明NaClO对IB的控制作用显著；其后，随着时间的延长，投加量为3 mg/L的反应器在1 h检出了IB，而7和11 mg/L的反应器则分别在2和4 h检出了IB。IB在再生水管网中再生长是由于NaClO浓度随时间衰减的结果[9]。此外，图1也显示，虽然3个NaClO投加工况下IB的复活时间不一致，但其数量峰值却均出现在了48 h，此时3 mg/L工况下的IB数量最高，其次是7 mg/L的工况，11 mg/L的工况中IB数量最低。与3 mg/L的工况相比，7和11 mg/L工况下的IB数量分别降低了约45%和64%。上述实验结果表明，再生水管网中IB复活所需的时间随NaClO初始投加浓度的升高而增长，其对IB数量的控制作用也随着NaClO初始投加浓度的增大而增强，该结果与文献[10,11]研究结论一致。

综合上述分析可知，实验条件下，NaClO对IB的最佳控制浓度为11 mg/L。

3.2 NaClO控制IB过程中碳钢腐蚀行为

不同NaClO初始投加量下，碳钢挂片平均腐蚀速率随时间的变化情况见图2。根据图2，实验初期，各工况均在快速腐蚀后出现了腐蚀速率下降的现象，这是由于腐蚀产物在碳钢表面形成一层保护膜，阻碍了腐蚀的进行[12-14]。对于未投加NaClO的工况，实验2~8 h时腐蚀速率为各工况中最高值，说明IB对碳钢的腐蚀作用明显。此外，根据图1和2，2 h内，高NaClO投加量下的IB数量较低，碳钢腐蚀速率却较高，说明投加NaClO对IB有一定的控制作用，但其本身对金属也具有腐蚀性；实验条件下，NaClO投加量越大，金属初期腐蚀速率越高。

8 h后，随着时间的延长，与未投加NaClO的工况相比，投加NaClO工况下的碳钢腐蚀规律明显不同。

对于未投加NaClO的工况，在8~24 h，碳钢的腐蚀速率继续降低，但下降速度趋缓，在24 h时达到最低值1.0674 mm/a；随后，碳钢腐蚀速率开始上升，到72 h时达1.7380 mm/a。这可能是因为该工况中微生物数量较高，其在金属界面的覆盖情况对碳钢腐蚀产生了影响。8~24 h时，随着微生物的生长，金属界面生物膜覆盖不均的情况不断改善，碳钢腐蚀速率也持续降低；但随着溶液中营养物质的减少，IB生长进入衰减期，生物膜开始脱落，导致碳钢表面保护膜被破坏[15]，因此腐蚀速率又呈现出上升趋势。

在投加NaClO的各工况中，碳钢腐蚀速率则呈现出8~24 h上升，24~72 h下降的趋势。以投加7 mg/L NaClO工况为例。在8~24 h，腐蚀速率从最低点0.6018 mm/a上升至2.0457 mm/a；随后腐蚀速率开始下降，72 h时降至1.337 mm/a。根据图1，投加NaClO工况下，IB数量较未投加NaClO的工况低两个数量级；8~24 h时，金属界面附着的IB数量较少，生物膜覆盖极为不均，且随着余氯的衰减，IB代谢活性增强，因此碳钢腐蚀速率快速上升；24 h后，随着IB数量的增加，金属界面生物膜覆盖不均的情况稍有改善，导致碳钢腐蚀速率也略有降低。

总体上，较长运行时间下，7 mg/L工况对碳钢腐蚀的控制效果最佳。这是由于该工况对IB数量的控制优于3 mg/L的工况，减轻了由IB造成的腐蚀；同时，其投加量低于11 mg/L的工况，又减轻了由NaClO本身造成的腐蚀。以72 h为例，7 mg/L工况下的碳钢腐蚀速率为1.337 mm/a，较3和11 mg/L工况下的腐蚀速率降低了约20%和6%。综上所述，兼顾IB与碳钢腐蚀控制，推荐采用投加量为7 mg/L的工况。

3.3 NaClO控制IB过程中碳钢界面腐蚀层

根据文献[16,17]提出的腐蚀层结构模型，腐蚀产物

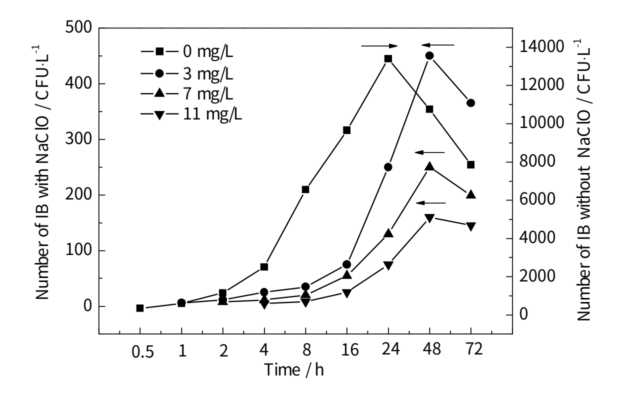


图1 再生水中铁细菌数量随时间的变化情况

Fig.1 Number of iron bacteria changes in corrosion process

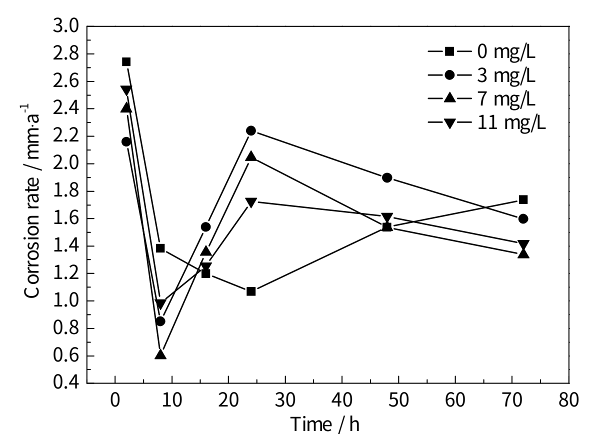
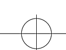


图2 碳钢挂片平均腐蚀速率随时间变化情况

Fig.2 Average corrosion rate of carbon steel in corrosion process



从外到内依次为容易脱落的表面层、均匀致密的硬壳层和疏松多孔的内核层。图3a为扫描电镜观察到的腐蚀产物表面形貌；肉眼可观察到有硬壳层的存在，且该表面层较易脱落；进一步去除表面层后，通过扫描电镜可明显观察到硬壳层，如图3b所示。

碳钢在溶液中的腐蚀行为主要发生在与金属基体接触的内核层，腐蚀过程的主要因素普遍认为是原电池反应。在溶解氧存在的情况下，原电池反应过程普遍存在，如式 (1) 和 (2) 所示：

$$2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e \quad (\text{阳极反应}) \tag{1}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \quad (\text{阴极反应}) \tag{2}$$

IB和NaClO除了具有将零价铁氧化为Fe^{2+}的作用外，还在碳钢腐蚀过程中担负着将Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}，并且使Fe^{3+}最终形成Fe^{3+}化合物沉淀的作用[18]，反应方程式如下：

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \tag{3}$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \tag{4}$$

总反应式：

$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \tag{5}$$

Gilroy和Mayne[19]指出在有溶解氧存在时，管内壁可以形成腐蚀产物钝化层，阻止了管道继续腐蚀。这是因为水体中的溶解氧可以氧化管道内表面溶出的Fe^{2+}，从而形成以Fe^{3+}化合物为主的致密钝化层，覆盖在管道内壁[20]。消毒剂同样有生成致密钝化膜的作用，同时又可以抑制IB的活性，但高浓度NaClO具有强氧化性，使得腐蚀加剧。腐蚀产物又会加速NaClO的衰减，削弱对IB的控制，在这个过程中铁氧化物、NaClO和IB形成了互相制约的关系，如图4所示。可见，在上述制约关系中，内壳层中Fe^{2+}向Fe^{3+}的转化是金属腐蚀是否加剧的关键因素[21]。在溶解氧不变的前提下，Fe^{2+}不断被消耗，使得反应向右进行，腐蚀就会不断加剧。

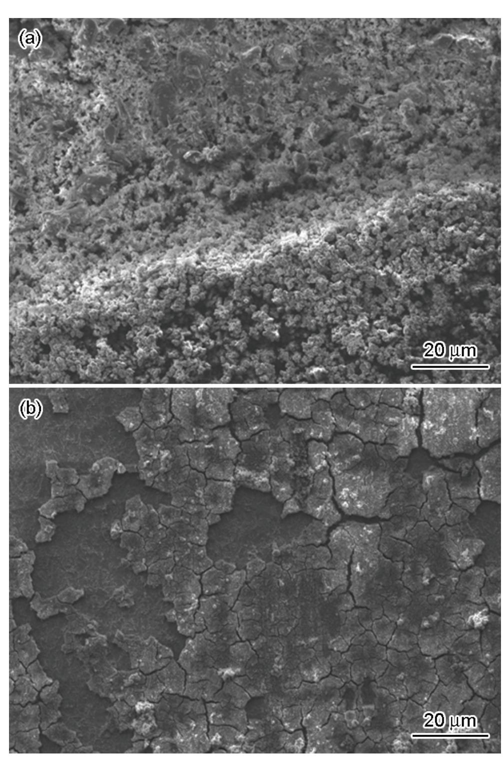


图3 腐蚀产物层分层的SEM像

Fig.3 SEM images of corrosion product layer hierarchy: (a) surface layer and shell-like layer, (b) shell-like layer and carbon steel floor

根据图2中各工况的腐蚀速率可知，72 h后，初始投加7 mg/L NaClO的工况腐蚀速率最低，这说明此工况下内核层中腐蚀被抑制的程度最高，这可能由于其Fe^{2+}含量相对其他各工况较高所致。能谱分析结果与上述分析一致。不同NaClO投加量下内核层中腐蚀产物能谱分析结果见图5和表1。

根据表1中可知，碳钢腐蚀产物内壳层中所含元素为C、O、Fe和Si，可能形成的化合物为$FeCO_3$、FeO、$Fe_2(CO_3)_3$、Fe_2O_3、Fe_3O_4和SiO_2。其中，$FeCO_3$和FeO为二价铁氧化物，$Fe_2(CO_3)_3$和Fe_2O_3为Fe^{3+}氧化物；Fe_3O_4可看做FeO与Fe_2O_3的混合物。考虑到Si含量只占2%~3%，SiO_2的影响可以忽略，因此由上述铁氧化物的组成可以发现，在Fe含量相同时，Fe的价态越高，其结合的O也越多。

根据图5和表1，各工况内壳层铁氧化物中Fe和O的原子数量比例分别为：NaClO投加量为3 mg/L时1∶1.75，7 mg/L时1∶1.33，11 mg/L时1∶1.53，其中，投加7 mg/LNaClO工况O的比例最低，因此该工况下低价态铁离子含量相对最多。由于Fe^{2+}氧化物的堆积可抑制腐蚀电化学反应的进行，有利于减缓腐蚀，因此7 mg/L的金属腐蚀速率最小，该分析与腐蚀失重实验结果吻合。

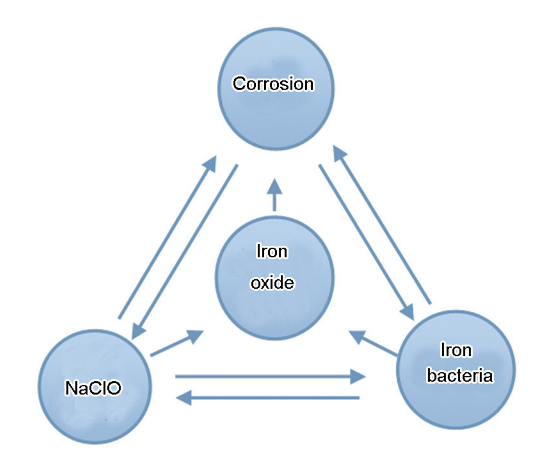
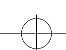


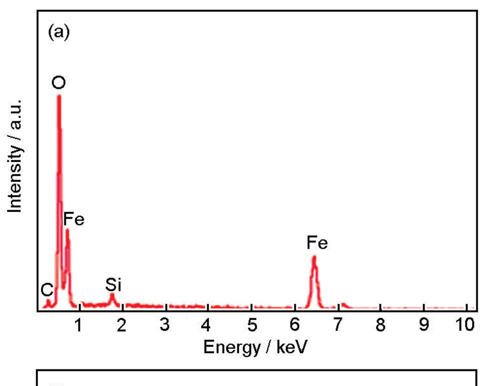
图4 NaClO和IB对铁氧化物和腐蚀的影响关系图

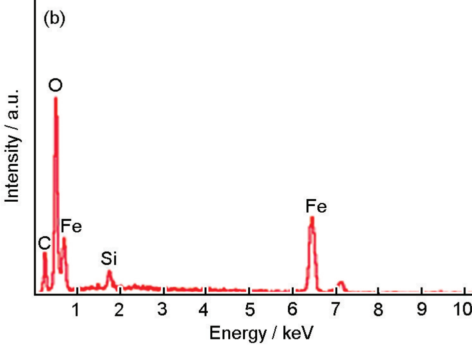
Fig.4 Influence of NaClO and IB for iron oxide



4 结论

(1) NaClO对再生水中IB控制效果显著。初始投加浓度越高，IB复活时间越长，IB数量控制效果越好；实验条件下，各工况在48 h时的IB数量最多；此时，与初始NaClO投加量为3和7 mg/L的工况相比，投加量为11 mg/L的工况下IB数量控制率分别提高了约180%和56%。





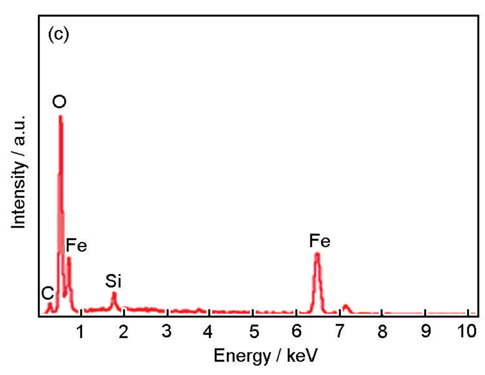


图5 各工况72 h腐蚀挂片内壳层腐蚀产物能谱分析

Fig.5 EDXA of corrosion product layer of carbon steel at 3 mg/L (a), 7 mg/L (b) and 11 mg/L (c) disinfectant

表1 碳钢腐蚀产物内壳层元素含量

Table1 Elements in atomic percentage of corrosion product layer of carbon steel

NaClO / mg·L^{-1}	C	O	Fe	Si
3	9.30%	56.45%	32.21%	2.04%
7	22.43%	43.10%	32.22%	2.24%
11	9.80%	52.88%	34.36%	2.96%

(2) 与未投加NaClO的工况相比，投加NaClO工况下的碳钢腐蚀规律明显不同。未投加NaClO的工况下，实验初期IB加重了碳钢的腐蚀；随着时间的延长，IB生物膜又对碳钢腐蚀具有延缓作用。在投加NaClO的工况下，实验初期碳钢腐蚀的抑制作用明显。

(3) NaClO投加量与再生水管网中IB数量成反比，但与碳钢腐蚀速率成正比，说明NaClO投加对IB有一定的控制作用，但其本身对金属也具有腐蚀作用，且初始投加NaClO浓度越高，金属腐蚀速率越大。综合IB控制和腐蚀控制，确定NaClO的最佳投加量为7 mg/L。

(4) 能谱分析结果显示，与NaClO投加量3和11 mg/L的工况相比，当投加量为7 mg/L时，内核层中的二价铁氧化物的含量最高，碳钢界面的电化学反应受到抑制，因此该工况下的腐蚀速率相对较低。

参考文献

[1] 李昆, 魏源送, 王健行等. 再生水回用的标准比较与技术经济分析 [J]. 环境科学学报, 2014, 34(7): 1635

[2] 周桂生, 宋玉龙. 试论城市供水系统消毒的现状与发展 [J]. 西南给排水, 2012, 34(2): 20

[3] 潘一, 孙林, 杨双春等. 国内外管道腐蚀与防护研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(1): 77

[4] David S, Robert A, Josef Y, et al. Pitting corrosion of carbon steel caused by iron bacteria [J]. Int. Biodet. Biodegrad, 2001, 47: 79

[5] Enning D, Venzlaff H, Garrelfs J, et al. Marine sulfate-reducing bacteria cause serious corrosion of iron under electroconductive biogenic mineral crust [J]. Environ. Microbiol., 2012, 14(7): 1772

[6] Susana S M, Alberto A G, Esteban M. Electrolytically generated silver and copper ions to treat cooling water: an environmentally friendly novel alter native [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2004, 29: 921

[7] 程丽华, 李璐瑶, 毕学军等. 次氯酸钠对二级出水的消毒效果及对水质的影响 [J]. 中国给水排水, 2013, 29(21): 104

[8] 胡洪营, 庞宇辰, 黄晶晶等. 再生水紫外线消毒影响因素及控制措施 [J]. 给水排水, 2013, 39(2): 21

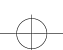
[9] 李阳青. 供水管网中生物膜及其对氯衰减的影响研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2013

[10] 李欣, 王郁萍, 赵洪宾. 给水管网中细菌再生长的研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(3): 337

[11] 董丽华.配水管网中细菌再生长的研究与预测 [D]. 天津大学, 2004

[12] 杜向前, 段继周, 翟晓凡等. 铁还原细菌Shewanella algae生物膜对316L不锈钢腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(5): 363

[13] Örnek D, Wood T K, Hsu C H, et al. Corrosion control using regenerative biofilms (CCURB) on brass in different media [J]. Corros. Sci., 2002, 44(10): 2291



[14] Pérez E J, Cabrera-Sierra R, González I, et al. Influence of Desulfovibrio sp. biofilm on SAE 1018 carbon steel corrosion in synthetic marine medium [J]. Corros. Sci., 2007, 49(9): 3580

[15] 王蕾, 屈庆, 李蕾. 芽孢杆菌属微生物腐蚀研究进展 [J]. 全面腐蚀控制, 2013, (10): 55

[16] Herro H, Port R. The Naclo Guide to Cooling Water System Failure Analysis [M]. New York: McGraw-Hill, 1993

[17] Sontheimer W K, Snoeyink V L. The Siderite model of the formation of corrosion-resistant scales [J]. AWWA, 1981, 73(11): 572

[18] 张盼. 新型消毒剂对中水回用做循环冷却水的腐蚀影响研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2013

[19] Gilroy D, Mayne J E O. The inhibition of the corrosion of iron in the range 6-9 [J]. J. Br. Corros., 1965, 1: 107

[20] Kwong G. A study of anaerobic corrosion behaviour of carbon steel in a canadian used nuclear fuel repository [D]. London: Imperial College, 2013

[21] Yang F, Shi B, Gu J, et al. Morphological and physico-chemical characteristics of iron corrosion scales formed under different water source histories in a drinking water distribution system [J]. Water Res., 2012, 46: 5423

